

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09265991 A**

(43) Date of publication of application: **07.10.97**

(51) Int. Cl

H01M 4/80

(21) Application number: **08073528**

(22) Date of filing: **28.03.96**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **TAKAI YORIKO
AWANO JUNJIRO
HIROSACHI MASAKI
OHATA TSUMORU**

**(54) METAL POROUS BODY, MANUFACTURE
THEREOF, AND BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal porous body with low manufacturing cost, high active material utilization factor, and high discharge performance by vertically arranging the longest axis in the external shape of a metallic material on a metal flat plate.

SOLUTION: A metallic material 2 and a binder mainly comprising resin are mixed with a solvent, and they are stirred to form slurry, the slurry is applied to a metal flat plate 1, magnetic field is vertically applied to the metal flat plate to let the metallic material 2 stand in the sword blade shape on the metal flat plate 1, and the metallic material 2 is fixed, then sintered. The binder containing no metal salt and a cyclic bond is preferable so that impurities are not left after sintering. An active material is filled in the metal porous body obtained to form a battery electrode.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



THIS PAGE BLANK (USP TO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-265991

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51)Int.Cl.[®]
H 01 M 4/80

識別記号 庁内整理番号

F I
H 01 M 4/80技術表示箇所
Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-73528

(22)出願日 平成8年(1996)3月28日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 高井 より子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 粟野 順二郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 廣幸 正樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

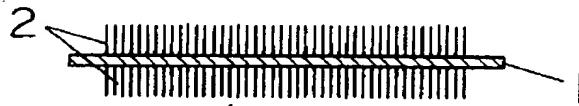
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属多孔体とその製造法および電池

(57)【要約】

【課題】 金属多孔体とその製造法及びそれを用いた電池に対して製造コストが安く、電極用芯材として電池に使用した場合、活物質の利用率を向上させ、放電性能の優れた特性を持つ金属多孔体を提供する。

【解決手段】 導電性を有する金属平板1上に、磁性を有する金属物質2を磁界を用いてその外形状最も長い軸を金属平板に対して垂直に配した金属多孔体を構成する。



THIS PAGE BLANK
(USPTO)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属平板上に金属物質をその外形状最も長い軸を金属平板に対しておよそ垂直方向に立たせた金属多孔体。

【請求項2】金属平板と金属物質のいづれか、もしくは両方が磁性を有する請求項1記載の金属多孔体。

【請求項3】金属物質は金属以外の物質を0~80wt%含有する請求項1または請求項2記載の金属多孔体。

【請求項4】金属物質は針状、楔状、円柱状、円筒状、短冊状、輪状、V字状、U字状である請求項1、2または3記載の金属多孔体。

【請求項5】金属平板が多数の穴を有する板である請求項1、2または3記載の金属多孔体。

【請求項6】金属平板上に板面に対して垂直方向に磁界を印加し、金属物質を前記金属板上におよそ垂直になるように配向させ固定する金属多孔体の製造法。

【請求項7】金属平板に金属物質を焼結して金属多孔体を作製する製造法において、溶媒に金属物質、バインダーを混合攪拌してスラリーを作製する工程、金属平板に上記スラリーを塗装する工程、塗装されたスラリーに金属平板に対して垂直方向に磁界を印加して金属物質をその外形状最も長い軸を金属平板上におよそ垂直になるように配向整列する工程、その後、焼成結合してなる金属多孔体の製造法。

【請求項8】溶媒が水溶液である請求項7記載の金属多孔体の製造法。

【請求項9】金属物質がニッケル纖維である請求項7記載の金属多孔体の製造法。

【請求項10】金属平板がニッケルあるいは鉄にニッケル鍍金された板である請求項7記載の金属多孔体の製造法。

【請求項11】金属平板が多数の穴を有する板である請求項7、10記載の金属多孔体の製造法。

【請求項12】スラリー中に金属微粉を混合してなる請求項7記載の金属多孔体の製造法。

【請求項13】金属微粉がニッケル粉である請求項12記載の金属多孔体の製造法。

【請求項14】請求項1~13記載よりなる金属多孔体を電極用芯材として用いてなる電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属多孔体とその製造法及びそれを電極用芯材として用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属多孔体は機械部品や、さまざまな産業分野で用いられており、様々な方法で製造されてきた。古くは金属粉末を原料粉末充填焼結法、粉末圧縮焼結法などにより成形、焼結する方法があり、三次元網自形状のスponジ状発泡体(材質としてはウレタンを使

用)の骨格表面に無電解メッキ、電解メッキ、気相メッキ等のメッキ法により金属を付着させる方法や、金属粉末を分散したスラリーに発泡体を浸漬する方法が一般的となっている。また、特開昭56-88266号公報に記載されているように金属纖維が不規則に絡み合いフェルト状不織布体を形成する方法や、最近では特開平4-165006号公報に記載されているようにステンレス鋼の細線集合体を焼結・圧延する方法等の検討もされている。

【0003】特に化学反応が生ずる電池の電極材、主にニッケルーカドミウム電池やニッケルー水素電池等の二次電池の芯材として用いられている金属多孔体は、スポンジ状発泡体に電気メッキを施したもののが主流である。これは特公昭57-39317号公報に記載されているように、無電解メッキまたはカーボン被覆により導電性を付与した非導電性多孔体への電気メッキにより製造されるものである。このスポンジ状発泡体を用いた金属発泡多孔体は古くからの金属多孔体と比較すると、多孔率が最大98%にも達し、高比表面積で通気抵抗が少なく圧力損失が微少であり、形状が自由であるというように優れた特性を有したものから構成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記の従来構成では、金属多孔体を製造するに際してメッキ法ではメッキ条件の制御が困難であり、メッキ厚が不均一になったりメッキ速度が遅いため生産性が上がらないことや、メッキ設備のためにコスト高になるという問題点を有していた。またスラリー浸漬法では、基材への金属付着量の均一性の制御が容易ではなく、強度の低下を招き剥離するという問題点も有していた。これらは、本来ならば空孔部に活物質を充填保持することにより電池の高性能化が期待できるが、メッキ厚が不均一のために電流密度のバラツキという課題が生じることになる。

【0005】最近では二次電池用電極の芯材としてはほとんどが前記海綿状3次元網目構造をしている金属発泡多孔体を用いており、この金属発泡多孔体を用いない大容量の電極板はほとんど見られない状態である。この発泡多孔体は、優れた空孔特性のために、より多くの活物質を充填することができ、電池容量が増加し内部抵抗が小さいため集電効率が高いという利点がある。しかし、充填した活物質の利用度がおよそ90%程度であり、この点でさらに改善の余地があった。

【0006】そのため、特公昭56-37664号公報に記載されている充填方法の改良、特公昭56-40465号公報に記載されている金属発泡多孔体に活物質を充填した後表面を研磨する方法、特公昭57-5015号公報に記載されている充填活物質に導電剤を添加する方法や特公昭57-12264号公報に記載されている空孔率の異なった金属発泡多孔体を張り合わせる方法

等の手段が用いられてきた。しかし、これらすべて、芯材そのものの改善策ではないため、活物質の利用率の改善、コスト高の課題は解決されていない。今後の二次電池の普及、発展を促進させるためには、これらの芯材に関する課題を改善する必要がある。

【0007】上記問題点を解決するために本発明の金属多孔体は、低コストで簡単に製造でき、活物質の利用度を、より高くする事が可能である金属多孔体及び高性能な電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため本発明は、金属平板上に金属物質をその外形状最も長い軸を金属平板に対しておよそ垂直方向に立たせた金属多孔体を用いて作製する。その金属物質と金属平板のいづれかもしくは両方が磁性を有している。また、この金属物質は金属以外の物質を0~80wt%含有している。さらに金属物質の形状は針状、楔状、円柱状、円筒状、短冊状、輪状、V字状、U字状であり、好ましくは針状であることを特徴とする。さらに金属平板としては多数の穴を開いたパンチ板を用いることもできる。

【0009】本発明の金属多孔体の製造法としては、金属平板上に磁界を用いて、これらの金属物質をおよそ垂直に立たせる。また、金属物質にバインダーとしての高分子樹脂あるいは高分子樹脂と金属微粉の混合物を加えてスラリー化したものを使用する事で、垂直に立たせた後固定し、これを焼結結合させることで固着させる。

【0010】これにより、金属多孔体は、低コストで簡単に製造でき、さらに電池の電極用芯材として使用した場合活物質の利用度を、より高くする事が可能となるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について図1を用いて説明する。図1は本発明の金属多孔体の断面図を示し、1は金属平板、2は金属平板1の上に垂直に配された金属物質である。金属平板の厚さは数μmから数mmであり、使用の用途によって厚み、材質が選ばれる。2の金属物質は導電性を有する金属がもちいられ、特に本発明の場合、磁性を有するNi、FeまたはCoの単体または合金または鍍金物を主体とする材料を用いる。その形状は針状、楔状、円柱状、円筒状、短冊状、輪状、V字状、U字状等の使用が可能である。最も作成しやすく、好ましい形状としては針状、円柱状である。

【0012】この金属物質はカーボンや樹脂、繊維等の非磁性物質を80%までは含有していてもよいが、それ以上では製造時に印加する磁界に対して反応しづらくなり、金属平板1に垂直方向に立ちにくくなる。金属物質は例えばカーボン繊維に金属をメッキし、それを所定の長さに切断したり、溶融した金属を引き延ばしたりノズルから押し出す事で得ることができる。

【0013】本発明の製造方法としては、溶媒に金属物質2と樹脂を主体とするバインダーとを混合攪拌してスラリーを作製し、そのスラリーを金属平板1に塗布し、金属平板1に垂直方向に磁界を印加し、金属物質を金属平板上1に剣山状にたたせ、固定した後、焼結する。バインダーは水素、有機溶剤系のどちらでもよく、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリウレタン等に代表される一般の高分子有機物を使用する事ができるが、焼結した後、不純物が残らない様に金属塩、環状結合等を含まないものがよい。バインダーには焼結後に金属物質と金属平板の接着性や導電性を向上させるために、金属微粉やその他の添加物を加える事もできる。

【0014】金属物質とバインダーは出来上がりの多孔体の空孔率に合わせ、金属物質の割合が数%から95%までの比率で混合する。95%以上ではバインダーが金属物質とうまく混合されず、金属平板に塗布しにくくなる。

【0015】配向磁界は直流、交流のどちらの磁界も使える。しかし、交流磁界の場合、あまり周波数が高すぎると、金属物質の動きが磁界の変化に追従できずに、うまく配向できなくなる。数Hzから数百Hz以下、好ましくは数Hzから60Hz以下がよい。印加磁界の強度は少なくとも100ガウス以上がよいが、バインダーの含有量が少なければより少ない磁界強度でも配向は可能である。

【0016】具体的な磁界印加方法を図2に示す。3は金属平板上1に金属物質2をバインダーと混ぜた物に磁界を印加する磁石である。磁石3は永久磁石でもコイル等を利用した電磁石でもよい。磁石3は上下から挟み込

んだり、上または下のみに配してもよい。また、永久磁石と電磁石を組み合わせて用いてもかまわない。磁界を印加する時、4に示す厚み制御板を用いる事で出来上がりの金属多孔体の厚みを均一にする事が可能である。配向後は乾燥風をあてたり温度をかけたりしてバインダーを乾燥させ、固定する。

【0017】焼結は使用する金属の材質によって変わるが、およそ400°Cから1500°Cまでの温度を用いる。焼結中は酸素を遮断するのがよく、窒素雰囲気にしたり、同時に水素を流して還元雰囲気をつくり、酸化を防ぐ。

【0018】このようにして作成した金属多孔体に活物質を充填し、電池用電極にする。本発明の金属多孔体は剣山状になっているので活物質は充填しやすい。電極としては正極としても負極としても用いる事ができる。二次電池の場合は正極にニッケルを用いるものが多く、その場合活物質は水酸化ニッケルが主体となる。

【0019】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に図3を用いて説明する。

【0020】図3において(a)塗料混合(b)塗装

(c) 整列 (d) 乾燥・硬化 (e) 酸化・焼結 (f) 還元の各工程を示し、その工程を経て本発明の金属多孔体を作製した。各工程を順次説明する。

【0021】まず塗料混合工程 (a)において、混合槽5中に溶媒としての水6を入れ、その中にバインダーとしての例えばポリビニルアセタール(PVA)樹脂7(積水化学工業株式会社製エスレック)に金属の微粉としての例えば平均粒径約3μmのニッケル粉8(INC O社製)を重量比で10:100の割合で混ぜ水中に分散させ、PVA7とニッケル粉8が20wt%の混合物塗料を作製した。

【0022】この混合物塗料に、金属物質として例えば直径2.0~5.0μm、長さ1.0~2.0mmの針状をしたニッケルを主体とするニッケル繊維を混合物塗料に対して80wt%の割合で混合攪拌してスラリー10とした。ここでニッケル繊維の形状は上記の範囲のうち直径3.0μm、長さ1.5mmが最も良い状態となった。

【0023】次に塗装工程 (b)においてエクストルーダー9内に前記ニッケル繊維2を混合したスラリー10を充填し、その中に金属平板としての例えば厚さ6.0μmのニッケル鍍金有孔鋼板1を挿入通過させ、ニッケル鍍金有孔鋼板1の両面にスラリー10を処定厚みになるよう押出塗布する。

【0024】次に整列工程 (c)において、スラリー10を押出塗布された塗工面に対して垂直方向に表面磁界400ガウスの板状のフェライト磁石11を設置し磁界をかけ、スラリー10中のニッケル繊維2をニッケル鍍金有孔鋼板1に対して垂直に配向させた。

【0025】この時、磁界の強度、スラリーの粘度、泡立ち、配向処方状態により、ニッケル繊維2の配向状態、密度は大きく影響される。

【0026】例えば磁界の強度が弱い場合は垂直に配向しないと共にニッケル鍍金有孔鋼板1にも充分な密着が得られなく、逆に磁界の強度が強過ぎる場合は密着が強過ぎ、垂直に配向しない等の不具合となる。同様に粘度、スラリー中の泡立ち状態も配向状態と密接な関係にあり、磁界の強度と相関して最適条件を設定することが必要である。また配合処方すなわちニッケル繊維2の濃度により金属多孔体の気孔率が調整できる。

【0027】さらにニッケル鍍金有孔鋼板1を中心として片側約2.0mmのギャップ間隔でガラス板等よりも厚み制御板4により押さえ、配向後のニッケル繊維2、スラリー10等のせり上り、厚みを規制した。

【0028】磁界配向に用いる磁界は交流磁界を使用することも可能であり、本実施例の場合、上記の直流磁界の代わりに5Hz、200ガウスの交流磁界でも同様の効果を得る事ができた。

【0029】次に乾燥・硬化工程 (d)において、ヒーター12にて加熱し溶媒である水を蒸発乾燥し、バインダーであるPVA樹脂7で垂直状態に配向されたニッケ

ル繊維2とニッケル鍍金有孔鋼板1とニッケル粉8とを接着硬化せしめる。

【0030】次に酸化・焼結工程 (e)において、焼成炉内にて空気雰囲気下で400~600℃加熱酸化し、バインダーであるPVA樹脂7を分解すると共に一部ニッケルの焼結が始まる。

【0031】最後に還元工程 (f)において、還元炉内にて還元性ガス、例えば水素、窒素ガス中で800~1200℃加熱還元焼結し、ニッケル鍍金有孔鋼板1とニッケル繊維2、ニッケル粉8が金属状態で融着し強固に接着して気孔率90%の剣山状の安定な金属多孔体が作製される。

【0032】ここで金属微粉である例えばニッケル粉8を使用することにより、ニッケル鍍金有孔鋼板1とニッケル繊維2との接着がさらに良好強固となり、ニッケル繊維2のニッケル鍍金有孔鋼板1からの剥離が防止されると共に、導電性も良好となる。

【0033】この金属多孔体に、水酸化ニッケル90wt%、Co粉末7wt%、水酸化カドミウム3wt%のペースト状活物質を充填し、乾燥した。その後加圧成形を行って厚さ約1mmとなるように圧縮し、電極リード線を取り付け、37mm×80mmの正極板電極を得た。負極には水素吸蔵合金としてMm-Ni-Mn-A1-Co系(Mmは希土類元素の混合物)の合金をスチレンブタジエンゴムを主体としたバインダーと共に混練したものを作成したものを穿孔鋼板(パンチングメタル)に塗り付けた物を使用した。これらの正極と負極をナイロン製のセパレーターを介して捲回し、ケースに収納し、電解液を注入した後密封して、単3形ニッケル-水素電池を作成した。

【0034】(比較例)この電池との比較として、通常の金属発泡多孔体を用いた正極を作製し、実施例と同様の負極とセパレーターを用いて単3形ニッケル-水素電池を作製した。

【0035】

【表1】

放電量	放電容量(放電容量%)	
	実施例	比較例
360mA	1800mAh (100%)	1800mAh (100%)
1800mA	1740mAh (97%)	1620mAh (90%)
5400mA	1650mAh (92%)	1440mAh (80%)

【0036】実施例及び比較例ともそれぞれ20個作製

した。また、正極の活物質の充填前後の重量測定から実施例及び比較例ともほぼ同様の活物質が充填されており、公称 1800 mAh の容量である。

【0037】これらの電池に 180 mA で 15 h r 充電を行った後、20°C の環境中で 360 mA の放電を行い、1V まで電圧が低下する迄の時間より容量を測定したところ、(表 1) から明らかのように実施例および比較例とも 20 個の平均で 1800 mAh であった。しかし、1800 mA で放電させると本発明の実施例が平均で 1740 mAh (約 97%)、比較例の場合が平均で 1620 mAh (約 90%) であった。また、さらに 5400 mA で放電させた時、本発明の実施例は平均 1650 mAh (約 92%) で、比較例は平均 1440 mAh (約 80%) であった。括弧内は公称値に対する割合であり、本発明の実施例の方が放電容量比が高くなっているのがわかる。これは発泡金属多孔体に比べて金属繊維を用いた場合の方が活物質の利用率が高くなったためである。

【0038】なお、製造法でスラリーを構成する溶媒として本実施例では水溶液を使用したが、アルコール、ケトン類等の有機溶媒でもバインダーを適宜選択することにより水溶液と同様に製造可能である。

【0039】また、電池として本実施例ではニッケル・水素電池を使用して検討したが、金属多孔体を使用するリチウム一次電池、リチウム二次電池、ニッケルーカドミウム電池においても同様の効果が得られる。

【0040】

【発明の効果】以上のように本発明の金属多孔体はメッキ工程を経る事無く作製でき、従来より安い金属多孔体を提供する事ができる。また、針状金属体が多孔体の厚み方向に立っている状態なので活物質を充填しやすく、活物質の利用率が高くなる。従って本発明の金属多孔体を電極用芯材に用いる事で、高放電特性に優れた電池を得る事ができるという顕著な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の金属多孔体の断面図

【図 2】本発明の金属多孔体の製造工程中の磁界印加方法を示す図

【図 3】金属多孔体の製造工程図

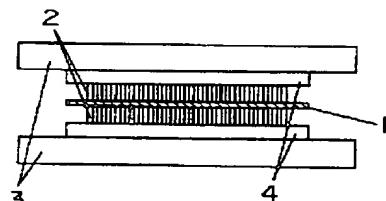
【符号の説明】

- 1 ニッケル鍍金有孔鋼板（金属平板）
- 2 ニッケル繊維（金属物質）
- 3 磁石
- 4 厚み制御板
- 5 混合槽
- 6 水（溶媒）
- 7 PVA樹脂（バインダー）
- 8 ニッケル粉（金属微粉）
- 9 エクストルーダー
- 10 スラリー
- 11 磁石
- 12 ヒーター

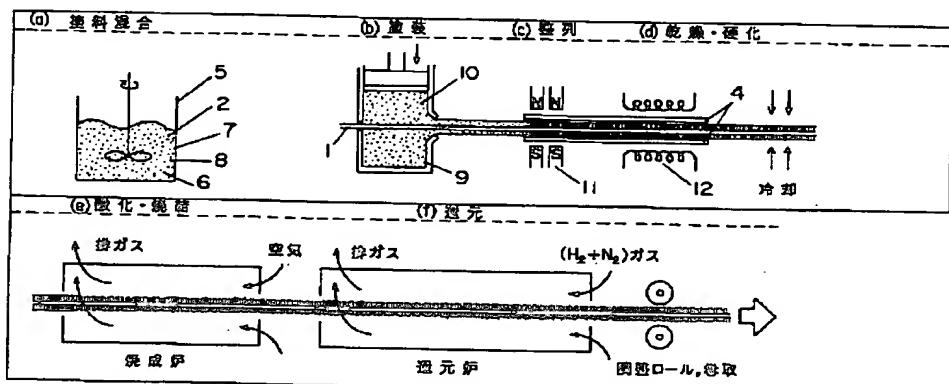
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者 大畠 積

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09265991 A**

(43) Date of publication of application: **07.10.97**

(51) Int. Cl

H01M 4/80

(21) Application number: **08073528**

(22) Date of filing: **28.03.96**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **TAKAI YORIKO
AWANO JUNJIRO
HIROSACHI MASAKI
OHATA TSUMORU**

**(54) METAL POROUS BODY, MANUFACTURE
THEREOF, AND BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal porous body with low manufacturing cost, high active material utilization factor, and high discharge performance by vertically arranging the longest axis in the external shape of a metallic material on a metal flat plate.

SOLUTION: A metallic material 2 and a binder mainly comprising resin are mixed with a solvent, and they are stirred to form slurry, the slurry is applied to a metal flat plate 1, magnetic field is vertically applied to the metal flat plate to let the metallic material 2 stand in the sword blade shape on the metal flat plate 1, and the metallic material 2 is fixed, then sintered. The binder containing no metal salt and a cyclic bond is preferable so that impurities are not left after sintering. An active material is filled in the metal porous body obtained to form a battery electrode.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-265991

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 4/80

識別記号

府内整理番号

F I
H 01 M 4/80

技術表示箇所
Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-73528

(22)出願日 平成8年(1996)3月28日

(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 高井 より子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 粟野 順二郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 廣幸 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属多孔体とその製造法および電池

(57)【要約】

【課題】 金属多孔体とその製造法及びそれを用いた電池に対して製造コストが安く、電極用芯材として電池に使用した場合、活物質の利用率を向上させ、放電性能の優れた特性を持つ金属多孔体を提供する。

【解決手段】 導電性を有する金属平板1上に、磁性を有する金属物質2を磁界を用いてその外形状最も長い軸を金属平板に対して垂直に配した金属多孔体を構成する。



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属平板上に金属物質をその外形状最も長い軸を金属平板に対しておよそ垂直方向に立たせた金属多孔体。

【請求項2】金属平板と金属物質のいづれか、もしくは両方が磁性を有する請求項1記載の金属多孔体。

【請求項3】金属物質は金属以外の物質を0~80wt%含有する請求項1または請求項2記載の金属多孔体。

【請求項4】金属物質は針状、楔状、円柱状、円筒状、短冊状、輪状、V字状、U字状である請求項1、2または3記載の金属多孔体。

【請求項5】金属平板が多数の穴を有する板である請求項1、2または3記載の金属多孔体。

【請求項6】金属平板上に板面に対して垂直方向に磁界を印加し、金属物質を前記金属平板上におよそ垂直になるように配向させ固定する金属多孔体の製造法。

【請求項7】金属平板に金属物質を焼結して金属多孔体を作製する製造法において、溶媒に金属物質、バインダーを混合攪拌してスラリーを作製する工程、金属平板に上記スラリーを塗装する工程、塗装されたスラリーに金属平板に対して垂直方向に磁界を印加して金属物質をその外形状最も長い軸を金属平板上におよそ垂直になるように配向整列する工程、その後、焼成結合してなる金属多孔体の製造法。

【請求項8】溶媒が水溶液である請求項7記載の金属多孔体の製造法。

【請求項9】金属物質がニッケル繊維である請求項7記載の金属多孔体の製造法。

【請求項10】金属平板がニッケルあるいは鉄にニッケル鍍金された板である請求項7記載の金属多孔体の製造法。

【請求項11】金属平板が多数の穴を有する板である請求項7、10記載の金属多孔体の製造法。

【請求項12】スラリー中に金属微粉を混合してなる請求項7記載の金属多孔体の製造法。

【請求項13】金属微粉がニッケル粉である請求項12記載の金属多孔体の製造法。

【請求項14】請求項1~13記載よりなる金属多孔体を電極用芯材として用いてなる電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属多孔体とその製造法及びそれを電極用芯材として用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属多孔体は機械部品や、さまざまな産業分野で用いられており、様々な方法で製造されてきた。古くは金属粉末を原料粉末充填焼結法、粉末圧縮焼結法などにより成形、焼結する方法があり、三次元網目形状のスポンジ状発泡体（材質としてはウレタンを使

用）の骨格表面に無電解メッキ、電解メッキ、気相メッキ等のメッキ法により金属を付着させる方法や、金属粉末を分散したスラリーに発泡体を浸漬する方法が一般的となっている。また、特開昭56-88266号公報に記載されているように金属繊維が不規則に絡み合いフェルト状不織布体を形成する方法や、最近では特開平4-165006号公報に記載されているようにステンレス鋼の細線集合体を焼結・圧延する方法等の検討もされている。

- 10 【0003】特に化学反応が生ずる電池の電極材、主にニッケルーカドミウム電池やニッケルー水素電池等の二次電池の芯材として用いられている金属多孔体は、スポンジ状発泡体に電気メッキを施したもののが主流である。これは特公昭57-39317号公報に記載されているように、無電解メッキまたはカーボン被覆により導電性を付与した非導電性多孔体への電気メッキにより製造されるものである。このスポンジ状発泡体を用いた金属発泡多孔体は古くからの金属多孔体と比較すると、骨格が海綿状3次元網目構造をしているため、多孔率が最大920%にも達し、高比表面積で通気抵抗が少なく圧力損失が微少であり、形状が自由であるというように優れた特性を有したものから構成されている。

【0004】

- 【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記の従来構成では、金属多孔体を製造するに際してメッキ法ではメッキ条件の制御が困難であり、メッキ厚が不均一になったりメッキ速度が遅いため生産性が上がらないことや、メッキ設備のためにコスト高になるという問題点を有していた。またスラリー浸漬法では、基材への金属付着量の均一性の制御が容易ではなく、強度の低下を招き剥離するという問題点も有していた。これらは、本来ならば空孔部に活物質を充填保持することにより電池の高性能化が期待できるが、メッキ厚が不均一のために電流密度のバラツキという課題が生じることになる。

- 【0005】最近では二次電池用電極の芯材としてはほとんどが前記海綿状3次元網目構造をしている金属発泡多孔体を用いており、この金属発泡多孔体を用いない大容量の電極板はほとんど見られない状態である。この発泡多孔体は、優れた空孔特性のために、より多くの活物質を充填することができ、電池容量が増加し内部抵抗が小さいため集電効率が高いという利点がある。しかし、充填した活物質の利用度がおよそ90%程度であり、この点でさらに改善の余地があった。

- 【0006】そのために、特公昭56-37664号公報に記載されている充填方法の改良、特公昭56-40465号公報に記載されている金属発泡多孔体に活物質を充填した後表面を研磨する方法、特公昭57-5015号公報に記載されている充填活物質に導電剤を添加する方法や特公昭57-12264号公報に記載されている空孔率の異なった金属発泡多孔体を張り合わせる方法

THIS PAGE BLANK (USPTO)

等の手段が用いられてきた。しかし、これらすべて、芯材そのものの改善策ではないため、活物質の利用率の改善、コスト高の課題は解決されていない。今後の二次電池の普及、発展を促進させるためには、これらの芯材に関わる課題を改善する必要がある。

【0007】上記問題点を解決するために本発明の金属多孔体は、低成本で簡単に製造でき、活物質の利用度を、より高くする事が可能である金属多孔体及び高性能な電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため本発明は、金属平板上に金属物質をその外形状最も長い軸を金属平板に対しておよそ垂直方向に立たせた金属多孔体を用いて作製する。その金属物質と金属平板のいづれかもしくは両方が磁性を有している。また、この金属物質は金属以外の物質を0~80wt%含有している。さらに金属物質の形状は針状、楔状、円柱状、円筒状、短冊状、輪状、V字状、U字状であり、好ましくは針状であることを特徴とする。さらに金属平板としては多数の穴の開いたパンチ板を用いることもできる。

【0009】本発明の金属多孔体の製造法としては、金属平板上に磁界を用いて、これらの金属物質をおよそ垂直に立たせる。また、金属物質にバインダーとしての高分子樹脂あるいは高分子樹脂と金属微粉の混合物を加えてスラリー化したものを使用する事で、垂直に立たせた後固定し、これを焼結結合させることで固着させる。

【0010】これにより、金属多孔体は、低成本で簡単に製造でき、さらに電池の電極用芯材として使用した場合活物質の利用度を、より高くする事が可能となるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について図1を用いて説明する。図1は本発明の金属多孔体の断面図を示し、1は金属平板、2は金属平板1の上に垂直に配された金属物質である。金属平板の厚さは数μmから数mmであり、使用の用途によって厚み、材質が選ばれる。2の金属物質は導電性を有する金属がもちいられ、特に本発明の場合、磁性を有するNi、FeまたはCoの単体または合金または鍍金物を主体とする材料を用いる。その形状は針状、楔状、円柱状、円筒状、短冊状、輪状、V字状、U字状等の使用が可能である。最も作成しやすく、好ましい形状としては針状、円柱状である。

【0012】この金属物質はカーボンや樹脂、繊維等の非磁性物質を80%までは含有していてもよいが、それ以上では製造時に印加する磁界に対して反応しづらくなり、金属平板1に垂直方向に立ちにくくなる。金属物質は例えばカーボン繊維に金属をメッキし、それを所定の長さに切断したり、溶融した金属を引き延ばしたりノズルから押し出す事で得ることができる。

【0013】本発明の製造方法としては、溶媒に金属物質2と樹脂を主体とするバインダーとを混合攪拌してスラリーを作製し、そのスラリーを金属平板1に塗布し、金属平板1に垂直方向に磁界を印加し、金属物質を金属平板上1に剣山状にたたせ、固定した後、焼結する。バインダーは水素、有機溶剤系のどちらでもよく、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリウレタン等に代表される一般の高分子有機物を使用する事ができるが、焼結した後、不純物が残らない様に金属塩、環状結合等を含まないものがよい。バインダーには焼結後に金属物質と金属平板の接着性や導電性を向上させるために、金属微粉やその他の添加物を加える事もできる。

【0014】金属物質とバインダーは出来上がりの多孔体の空孔率に合わせ、金属物質の割合が数%から95%までの比率で混合する。95%以上ではバインダーが金属物質とうまく混合されず、金属平板に塗布しにくくなる。

【0015】配向磁界は直流、交流のどちらの磁界も使える。しかし、交流磁界の場合、あまり周波数が高すぎると、金属物質の動きが磁界の変化に追従できずに、うまく配向できなくなる。数Hzから数百Hz以下、好ましくは数Hzから60Hz以下がよい。印加磁界の強度は少なくとも100ガウス以上がよいが、バインダーの含有量が少なければより少ない磁界強度でも配向は可能である。

【0016】具体的な磁界印加方法を図2に示す。3は金属平板上1に金属物質2をバインダーと混ぜた物に磁界を印加する磁石である。磁石3は永久磁石でもコイル等を利用した電磁石でもよい。磁石3は上下から挟み込んだり、上または下のみに配してもよい。また、永久磁石と電磁石を組み合わせて用いてもかまわない。磁界を印加する時、4に示す厚み制御板を用いる事で出来上がりの金属多孔体の厚みを均一にする事が可能である。配向後は乾燥風をあてたり温度をかけたりしてバインダーを乾燥させ、固定する。

【0017】焼結は使用する金属の材質によって変わるが、およそ400°Cから1500°Cまでの温度を用いる。焼結中は酸素を遮断するのがよく、窒素雰囲気にしたり、同時に水素を流して還元雰囲気をつくり、酸化を防ぐ。

【0018】このようにして作成した金属多孔体に活物質を充填し、電池用電極にする。本発明の金属多孔体は剣山状になっているので活物質は充填しやすい。電極としては正極としても負極としても用いる事ができる。二次電池の場合は正極にニッケルを用いるものが多く、その場合活物質は水酸化ニッケルが主体となる。

【0019】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に図3を用いて説明する。

50 **【0020】**図3において(a)塗料混合(b)塗装

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(c) 整列 (d) 乾燥・硬化 (e) 酸化・焼結 (f) 還元の各工程を示し、その工程を経て本発明の金属多孔体を作製した。各工程を順次説明する。

【0021】まず塗料混合工程 (a) において、混合槽5中に溶媒としての水6を入れ、その中にバインダーとしての例えればポリビニルアセタール (PVA) 樹脂7

(積水化学工業株式会社製エスレック) に金属の微粉としての例えれば平均粒径約3μmのニッケル粉8 (INC O社製) を重量比で10:100の割合で混ぜ水中に分散させ、PVA7とニッケル粉8が20wt%の混合物塗料を作製した。

【0022】この混合物塗料に、金属物質として例えば直径20~50μm、長さ1.0~2.0mmの針状をしたニッケルを主体とするニッケル繊維を混合物塗料に対して80wt%の割合で混合攪拌してスラリー10とした。ここでニッケル繊維の形状は上記の範囲のうち直径30μm、長さ1.5mmが最も良い状態となった。

【0023】次に塗装工程 (b) においてエクストルーダー9内に前記ニッケル繊維2を混合したスラリー10を充填し、その中に金属平板としての例えば厚さ60μmのニッケル鍍金有孔鋼板1を挿入通過させ、ニッケル鍍金有孔鋼板1の両面にスラリー10を処定厚みになるよう押出塗布する。

【0024】次に整列工程 (c) において、スラリー10を押出塗布された塗工面に対して垂直方向に表面磁界400ガウスの板状のフェライト磁石11を設置し磁界をかけ、スラリー10中のニッケル繊維2をニッケル鍍金有孔鋼板1に対して垂直に配向させた。

【0025】この時、磁界の強度、スラリーの粘度、泡立ち、配向処方状態により、ニッケル繊維2の配向状態、密度は大きく影響される。

【0026】例えば磁界の強度が弱い場合は垂直に配向しないと共にニッケル鍍金有孔鋼板1にも充分な密着が得られなく、逆に磁界の強度が強過ぎる場合は密着が強過ぎ、垂直に配向しない等の不具合となる。同様に粘度、スラリー中の泡立ち状態も配向状態と密接な関係にあり、磁界の強度と相関して最適条件を設定することが必要である。また配合処方すなわちニッケル繊維2の濃度により金属多孔体の気孔率が調整できる。

【0027】さらにニッケル鍍金有孔鋼板1を中心として片側約2.0mmのギャップ間隔でガラス板等による厚み制御板4により押さえ、配向後のニッケル繊維2、スラリー10等のせり上り、厚みを規制した。

【0028】磁界配向に用いる磁界は交流磁界を使用することも可能であり、本実施例の場合、上記の直流磁界の代わりに5Hz、200ガウスの交流磁界でも同様の効果を得る事ができた。

【0029】次に乾燥・硬化工程 (d) において、ヒーター12にて加熱し溶媒である水を蒸発乾燥し、バインダーであるPVA樹脂7で垂直状態に配向されたニッケ

ル繊維2とニッケル鍍金有孔鋼板1とニッケル粉8とを接着硬化せしめる。

【0030】次に酸化・焼結工程 (e) において、焼成炉内にて空気雰囲気下で400~600℃加熱酸化し、バインダーであるPVA樹脂7を分解すると共に一部ニッケルの焼結が始まる。

【0031】最後に還元工程 (f) において、還元炉内にて還元性ガス、例えは水素、窒素ガス中で800~1200℃加熱還元焼結し、ニッケル鍍金有孔鋼板1とニッケル繊維2、ニッケル粉8が金属状態で融着し強固に接着して気孔率90%の剣山状の安定な金属多孔体が作製される。

【0032】ここで金属微粉である例えはニッケル粉8を使用することにより、ニッケル鍍金有孔鋼板1とニッケル繊維2との接着がさらに良好強固となり、ニッケル繊維2のニッケル鍍金有孔鋼板1からの剥離が防止されると共に、導電性も良好となる。

【0033】この金属多孔体に、水酸化ニッケル90wt%、Co粉末7wt%、水酸化カドミウム3wt%の

ペースト状活物質を充填し、乾燥した。その後加圧成形を行って厚さ約1mmとなるように圧縮し、電極リード線を取り付け、37mm×80mmの正極板電極を得た。負極には水素吸蔵合金としてMm-Ni-Mn-A1-Co系 (Mmは希土類元素の混合物) の合金をスチレンブタジエンゴムを主体としたバインダーと共に混練したものを穿孔鋼板 (パンチングメタル) に塗り付けた物を使用した。これらの正極と負極をナイロン製のセパレーターを介して捲回し、ケースに収納し、電解液を注入した後密封して、単3形ニッケルー水素電池を作成した。この電池の形成プロセスで針状のニッケル繊維が欠落したり、金属板であるニッケル鍍金有孔鋼板から剥離したりするような事はなかった。

【0034】(比較例) この電池との比較として、通常の金属発泡多孔体を用いた正極を作製し、実施例と同様の負極とセパレーターを用いて単3形ニッケルー水素電池を作製した。

【0035】

【表1】

放電量	放電容量 (放電容量%)	
	実施例	比較例
360mA	1800mAh (100%)	1800mAh (100%)
1800mA	1740mAh (97%)	1620mAh (90%)
5400mA	1650mAh (92%)	1440mAh (80%)

50 【0036】実施例及び比較例ともそれぞれ20個作製

THIS PAGE BLANK (USP90)

した。また、正極の活物質の充填前後の重量測定から実施例及び比較例ともほぼ同様の活物質が充填されており、公称 1800 mAh の容量である。

【0037】これらの電池に 180 mA で 15 h 充電を行った後、 20°C の環境中で 360 mA の放電を行い、 1 V まで電圧が低下する迄の時間より容量を測定したところ、(表1) から明らかのように実施例および比較例とも20個の平均で 1800 mAh であった。しかし、 1800 mA で放電させると本発明の実施例が平均で 1740 mAh (約97%)、比較例の場合が平均で 1620 mAh (約90%) であった。また、さらに 5400 mA で放電させた時、本発明の実施例は平均 1650 mAh (約92%) で、比較例は平均 1440 mA (約80%) であった。括弧内は公称値に対する割合であり、本発明の実施例の方が放電容量比が高くなっているのがわかる。これは発泡金属多孔体に比べて金属繊維を用いた場合の方が活物質の利用率が高くなつたためである。

【0038】なお、製造法でスラリーを構成する溶媒として本実施例では水溶液を使用したが、アルコール、ケトン類等の有機溶媒でもバインダーを適宜選択することにより水溶液と同様に製造可能である。

【0039】また、電池として本実施例ではニッケル・水素電池を使用して検討したが、金属多孔体を使用するリチウム一次電池、リチウム二次電池、ニッケルーカドミウム電池においても同様の効果が得られる。

* 【0040】

【発明の効果】以上のように本発明の金属多孔体はメッシュ工程を経る事無く作製でき、従来より安い金属多孔体を提供する事ができる。また、針状金属体が多孔体の厚み方向に立っている状態なので活物質を充填しやすく、活物質の利用率が高くなる。従って本発明の金属多孔体を電極用芯材に用いる事で、高放電特性に優れた電池を得る事ができるという顕著な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の金属多孔体の断面図

【図2】本発明の金属多孔体の製造工程中の磁界印加方法を示す図

【図3】金属多孔体の製造工程図

【符号の説明】

1 ニッケル鍍金有孔鋼板 (金属平板)

2 ニッケル繊維 (金属物質)

3 磁石

4 厚み制御板

5 混合槽

20 6 水 (溶媒)

7 PVA樹脂 (バインダー)

8 ニッケル粉 (金属微粉)

9 エクストルーダー

10 スラリー

11 磁石

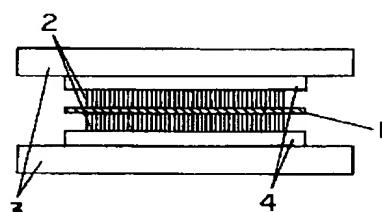
12 ヒーター

*

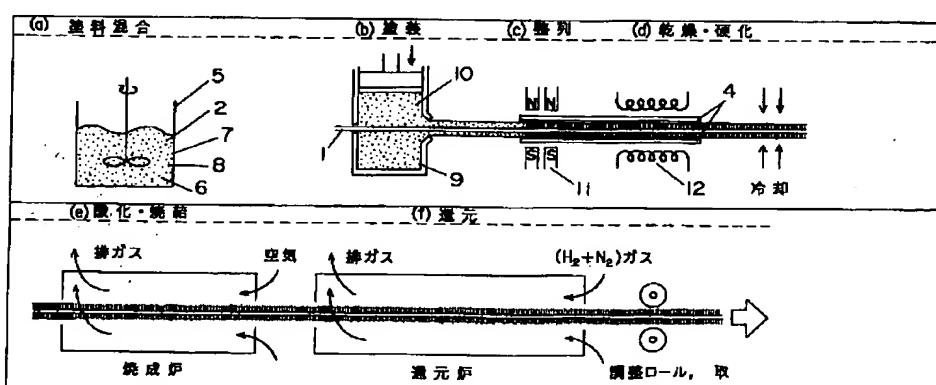
【図1】



【図2】



【図3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

フロントページの続き

(72)発明者 大畠 積
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)